19日本国特許庁

①特許出願公開

公開特許公報

昭52-83686

C 07 D 471/04 16 E 61 6736—44 A 01 N 9/22 16 E 611 7252—44 発明の数 2	i
C 07 D 487/04 // 30 F 371.222 7435—49 審査請求 未請求	
(C 07 D 471/04 30 F 932 7115—49	
C 07 D 221/00 30 F 91 6667—49 (全 12 頁)
C 07 D 235/00).	
(C 07 D 487/04	
C 07 D 209/00	
C 07 D 235/00)	

ᡚヒダントイン又はチオヒダントインの誘導体 及び農園芸用殺菌剤

②特 昭51-224:

22出 願 昭51(1976)1月1日 (特許法第30条第1項適用 昭和50年10月7 日第5回アジア太平洋地域雑草研究会義にお いて発表)

⑩発 明 者 若林攻

川崎市多摩区生田2593番地の2

願 人 三菱化成工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 5

番2号

四代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

最終頁に続く

ヒダントイン又はチオヒダントインの誘導体及び最固芸用数量剤

一般式

(大中、Xは0またはBを示し、ユは3また

で示されるヒダントインまたはチオヒダント イン誘導体を有効成分とする農園芸用設歯剤

フエニル基:●●●ル曲を示し、ロは3父は 4 を示す。但しまがBでコが 4 のときはRが モノクロルフエニル症、Dートリル感である で表わされる ルメーアルキレンーヒダントイ ンまたは ハミーアルキレンーコーチオヒダン トイン誘導体

(式中、≧はOまたはBを示し、Rは●少く

ペンジルオキシで置換されてもよいフェニル基

ナフタル基を示し、nはJ又は4を示す。但 しXがSでロが4のときはRが0-,n-,p-ク ロロフエニル集、P-トリル森であることはない。)

で表わされる ハs - アルキレンーヒダントイン または ハs - アルキレンーユーチオヒダントイ ン誘導体に関するものである。

本発明者らは、3一 懺棟ヒダントインの 殺草活性について 検討を加えて来たが、今向上式の 叩くヒダントイン 構造の 1 位と 5 位にアルキレン 基を有する 新規化合物が 除草効果、 殺 勘効果の一層すぐれた、かつ化合物の 植物へのなしみ 易さの強化 (言葉をかえれば、リボフィリック / ハイドロフィリックの 適度の パランス)、 施用後の無毒化 傾向の 増大など 好ましい性質を有することを 知つた。

また上記化合物の構造で主要な部分はプロリン及びピペコリン酸である。そしてプロリン、特にレープロリンは人にとつて必●アミノ酸であり、自然界に多く存在するものである。また L

特別昭52—83686(2)

ービベコリン酸もリジン代謝物であることが知られており、更にはリンゴ、インゲンマメその。他の種物にその存在が知られているものである。したがつて、本発射化合物は凝壊条件下での問題を解決する可能性が大きい。本発明はかかる知見にもとづいて完成されたものである。

本館明のヒタントイン勝場体は、例をはブロリンまたはピペコリン酸とイソンアネートまたはイソチオンアネートを常伝により反応せしめることによつて切られる。これを反応式で示せ
は次の如くである。

(i) X = 0の監合

$$(CH_{2})_{D}, (CH_{2})_{D}, (CH_{2})_{D},$$

(式中Rは上配したのと同じ意識を有する。)

プロリンまたはビベコリン酸の塩類を水一 香菓(ベンゼン・クロルベンゼン・エーテ ル、DMPなど)系に騰満もしくは腎解せ しめ、イソシアネートを反応せしめ、ヒダ ントイン酸(A)を得る。次いでこの化 (A)は酸(塩酸・値破など)の存在下加熱 (40 ロー/30で)することにより脱水壊 化せしめる。生取したヒダントインは共結 品、クロマトグラフィー、 蒸留などの方法 によつて有級される。

(jj) エ = B の 動 台

プロリンまたはビベコリン酸とイソチオシアネートを 磁当な 船鉄 (メタノール・エタノール・イソプロビルエーテル・『HP・DMP・ベンセン・トルエンなど) 中で 加熱 磁硫 し世 すれば 酸を 加える ことに よつて 高収率で 份られる。 精製は エ= 0 の 場合と

同じである。

(式中、Rは上むしたと同じ意識をもつ) なかプロリンは、その台成法についてい ろいろ考案されており、更に発酵法による 製法なども良く知られている。またビベコ リン酸は、ビコリン酸の水無応加度応で容 あに何られるものである。

以下に、本施的化合物の製造の具体例を容等 例として挙げる。

蠢考例 /

ビベコリン酸 1.94 g (0.015 モル) , 水酸化 ナトリウム 0.6 g (0.015 モル) , 水 2 s mtの 名板に、攪杵しつつクロルベンセン 2 0 mt に招 かした p - クロルフエニルイソシアネート 2.30 g (0.015 モル)を加えた。 4 時間被、 皮応酸を 2 0 m のエーテルで 2 度 抽出した 彼、 水層に 機塩酸を 加えて酸性と すると無色の固体が 折出した。 この 懸燭 版を 攪拌 しつつ 1 時間 加熱 塩 位 依、 筆 起まで 合 却した。 析 出 物を ピ 取 し、 水 が した 彼、 イ ソ ブロ パ ノ ー ル よ り 舟 結晶 し て 上 記 の 3 ー (p - クロル フエニル) ー 1.5 ー テ ト ラ メ チ レ ン ヒ ダ ン ト イ ン 3.22 g (収 率 81.1 %) を 得た。 酸 点 1.5 7 ~ 8 C。

元素分析値(C₁₃H₁₃O₂N₂C1 として)

計算值 58.98 4.95 10.58 13.40 実期值 59.11 4.96 10.42 13.46 签考例 2

特別昭52-83686(3)
ビベコリン酸 1.29 ¥ (0.01 モル) , 水酸化ナトリウム 0.4 \$ (0.01 モル) , 水酸化ナトリウム 0.4 \$ (0.01 モル) , 水 2 0 型の 倍酸化、 P - クロルベンジルオキシフエニルインシアネート 2.60 \$ (0.01 モル) を D M P / クロルに俗解せしめたものを撹拌しつつ加えた。4 時間被、 反応 酸に機塩酸を 加えて酸性とした 依、 これを 2 時間撹拌しつつ 加熱 塩 放し、 放冷 依竹 出物を 1 単し、 水洗したの 5 、 D M P - エタノールより 再結晶して上記の 3 - 〔4 - (レークロルベンジルオキシ)フエニル 〕 - 1.5 -

79.0%)を待た。触点/52~3.0。 兀紘分析惟(C₂₀4₁₀0₃N₄C1 として)

C H N C1

町肆値 64.78 5.17 7.56 9.56 美廟鱼 64.72 5.01 7.43 9.55、 番客物 3

テトラメチレンヒダントイン 1.93 &(収率

ブロリン 1. 189 (0.01 モル) 、エタノール 1 5 配の混合物に、 P ープロムフエニルインチオンアネート 2. 149 1 0.01 モル)を加えた後、 1 時間場俗上で加無線流した。放冷後、折出した結晶を評取し、 C れを酢酸エチルーエタノールより 内結晶して上記の 3 ー (P ープロムフエニル) ー 1.5 ートリメチレンー 2 ーチオヒダントイン 3. 409 (収率 83.69) を何た。 酸点 159.5 ~ 1 6 1 0.

元素分析値(Cgg Hgg ONg 8C1 として)

C H N H Br 計典版 46.3/ 3.56 9.00 10.30 25.68 延納値 46.08 3.29 8.78 10.29 25.59 谷海狮4

元業分析値(C₁₃H₁₂ON,SC1₂として)

C H N S C1 計算値 49.53 3.84 8.89 /0./7 22.50 実訓値 49./9 3.76 8.78 /0.06 22.76

次に本発明に係るヒダントイン化合物の具体 例を第1表に示す。

表中、元系分析値は上段に計算値、下段に実動 値を示す。

化合物	存 造 式	和点(C)	元素分析値(多)
,	O P _a	/33-6	54.93 3.90 9.86 55.07 3.88 9.7/
a	О СН,	158-60	67.8/ 6./3 /2./7 67.58 5.96 /2.//
3	O OCH,	/24-5	63.40 5.73 //.38 63.6/ 5.77 //.35
#	ос'я*	/2/-2	64. 60 6. 20 /0. 76 64. 5/ 6. /8 /0. 70
5	O P	/#2, 5-#, 5	61.53 4.73 11.96

٠	0 N-C-01	/38.5-9.5	•.		//. /8	X=C1 /4./4 /4.28
7	Br O	/74-6			9.49	X=Br 27. 08 27. /4
	0 c1	/#J-J			9. 83 9. 40	%=01 24.87 24.6/
7		//7-8.5	-	s. 28 s. 26		
10	0 0 0	/32-3			10. 32	X=C1 /3. #0 /3. \$/
′′	N-COBr	/38-9		4. 24 4. 02		X=Br 25. 85 25. 79

				14100 HB32 83888(5)
/2	o ch	/26—7	68.83 6.60	11.47
/3	O CP ₁	/58-9.5	\$6.37 4.39 \$6.3/ 4.44	9. 39 9. 28
14	NO.	164—5	-	/5. 27 /5. /4
15	N-O-OH	184.5-6	68.83 6.60 68.95 6.63	//. 47 //. 38
16	De Coch	/36.5-8	64. 60 6. 20	10.76
17	O OC, H,	/29-3/		10. 21

	·				
/8	о м-()-р	/4/.5 - 3	62.89 5.28	//. 29	
	0		63. 60 5. 38	//./6	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
19	01	157-8	58.98 4.95	10. 58	%=01 /3.40
	\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\		59. // 4. 96	/0. #2	/3. 46
10	O N Br	/75- 7	50.50 4.24	9.06	1-Br 25.85
	~~~ ~		50. 28 4. /6	8. 87	25. 99
2/	T V	206-7	43.84 J.68		
			43.99 3.69	7. 68	
22	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	190-1	56.72 4.76		
	~~ K		56.68 4.8/	/5. 23	
23	0 0 01	/8790	52. /9 4. 04		23. 7/
	0		5/. 92 3. 88	9. /8	23.9/

24	O OH,	/55-6	49.74 7.	02 /0.85	
25	O CH,	/12-3		#2 /0.0s	,X=C1 /2. 72 /3. 8/
26	O OH, Br	/86.5~8		48 8. 47 48 8. ⁻ 5/	X=Br 24. 73 24 ₋ 9/
27	0 N-C-CH,-C-C1	/5 <b>2</b> —3	64.78 S.	/7 7.56 0/ 7.43	I=C1 9.56 9.55
28	ر من	169-71		54 9.83 47 9.95	X=C1 24.87 24.78
29		97-9		04 9.37 19 9.40	X=C1 23.7/ 23.88

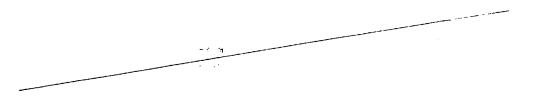
N6.	柳	遺	式	(0)	C	H	N	8	X.
30		ar,		/25-7	5/. 99 5/. 76		9. 33 9. 25		
3/	N-C	<b>≻</b> он,		2/3-4.5			//. 37		
3.2	0 0 0	<b>≻</b> осн <b>'</b>		/8/-3			10.68		
33	8 0 0	<b>⊢</b> C1	, , , , , , , , , , , , ,	/64-6.5				12.02	X=C1 /3.29 /3.48
3#	o a	) Br		159.5-41				10.30	X=Br 25. 68 25. 59
35	, L	<b>≻</b> но,		/48. 5-70			/5. /6		-

			•		
34	0 C1 W O1	/##. 5—6	47.85 J.JS		23. 54
37	0 B B	187-8		7.5/ 8.60	9.5/
38	CEL CEL	/s/.s-J		10.76 /2.32	
3.9	CH,	/47-8.5		10.16 /2.32	
40		140		10.60 /2./3	
41	Br Br	/48.3-70		8. 6/ 9. 86 8. 75 /0. 02	24.57

<b>#</b> .2	ON-COF.	/12.5 <del>-</del> #	53.49 4.17 8.91 10.20
43	O C _q H _q -n	/0/. 5—2	47.5/ 7.33 9.26 /0.60 47.50 7.28 9./8 /0.66
44	O O CH	/38-40	60.84 5.84 /0./4 1/.60
45	OC,H,	/4/.5-2.5	62.04 6.25 9.65 //.04 62.28 6.33 9.8/ //.03
46	0 N-Ø-F	/34-7	59.07 4.96 (0.60 /2./3 58.95 4.88 /0.49 /2.30
47	O B B-O-Br	· /80—2	48.0/ 4.03 8.6/ 9.86 X=Br 24.57 47.86 4.0/ 8.43 9.8/ 24.69

		<del></del>	+		19	13 曜52-	- 83686(8
#8		2/0-2	41. 94		7.53		<b>X=</b> I 34./0 34.36
#9	N O N O N O N O N O N O N O N O N O N O	/88-9/	53. 57		/4. 43		·-
50	0 C1	2/9-22	49. 53	···		·	X=C1 22. 50
5/	O CH,	/59-6/	49. /9			//. 49	22. 76
	0 св	/34-2/	57.04		10.30	<del></del>	V-01
52	B 0 02	/95-8	57. /5				/2. 03
33	CE, Br	275-6	#9.54 #9.49	4.46	8. 26 8. 08	9. 45 9. 58	23.56

5#	0 8 0-0-0 Hg	190-1	62.09 - 4.75	7. 24	8. 29	X=C1
	B		41.98 4.99	7. 26	s. 3/	9.08
33	~~	/74-8	48.89 5.44	9. 45	10. 12	
	~ <b>*</b>	,,,,,	48.9/ 5.58	9. 27	10.88	٠.
36		174-6	47.85 3.35	9.30	10.65	<b>X</b> =C1
			47. 85 3. 35 47. 7/ 3. 29	9. 27	10. 12	23. 54 23. 6/
\$7	° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° °		49.53 3.84	8. 89	10.17	X=01
57	8 C1	184-6	49.53 3.84 49.54 3.76	8. 72	10.11	12. 5 <i>0</i> 12. 59



本発明により待られた化合物は以下の試験例に示される様にすぐれた除草効果、殺菌効果を有し、 農薬としての用途が期待される。なお、本発明の化合物を農薬として使用する場合は例えば特顧昭 5 0 - / 6 2 / / 号に示す様な担体

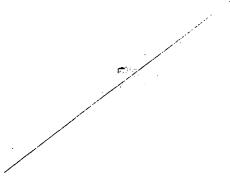
### 試験例 / 湛水土壤処理試験

を用いるとよい。

1/50007ールのワグネルボットに水田 土壌を入れ、装階にノビエおよびキカシグサの 種子の混入した土壌を入れ、更に水稲苗(3葉 期)を移植して、水保をJcmに保ち、5日間を行 力成分質がアール当り109かよびJの身になる。 がに水面に均一に散布処理した。処理してからJ日間、Jcm/日の凝水深を与え、そのでは 漏水処理を行わず、薬剤は不よる影響を調査した。その結果を第2表に示す。なお評価の基準は下記の通りである。

#### 特期昭52-83686(9)

陈卓	1刀の基準	ヤド初ルにメリブ	SIE	きの変革
0	無	o	無	害
/	徵	/	微	害
2	小	2	小	害
3	中	3	中	害
4	大	#	大	害
5	極 大 ( 枯死 )	5	枯	死



#### 2 发

	<b>集</b> 童	除草	力	猫に対す
化合物化	9/2	ノヒエ	キカングサ	る影響
<del></del>	30	4	<b>5</b> .	0
, '	10	3	5	0
	30	4	5	0
3	10	3	4	0
	30	5	. 5	0
5	10_	4		0
	30	5	5 .	0
6	10	5	5	0
	30	. 4	5	0
9	. 10_	3	4	0
	30	4	#	0
/2	10	٠ ـ ـ	4	0
	30	#	5	0
/3	10	3	4	0
	30	5	5	0
15	10	#	. 5	0
	30	5	5	0
16	10		5	0
	30	5	5	0
/7	10	4	5	0
	30	5	5	0
18	10	5	5	0
10	30	5	5	0
/9	.10	5	5	0
- 22	30	5	. 5	0
23	10	5		0
27	30	5	5	0
37	10_	5	5	0

				<del></del>
30	30	4	5	0
30	10	3	5	0
	30	5	5	0
3/	10	4	5	0
	30	5	5	0
33	10	5	5	0
	30	. 5	5	0
36	10	5	5	0
	30	5	5	0
37	10	5		0
	30	4		0
38	10	3	4	0
	30	5	5	0
40	10	. 5	5	0
	30	5	5 1	O
43	10	#	.5	0
	30:	5.	5	0
45	10	5	5	0
	3.0	5	5	0
46	10	5	5	0.
	30	5	5	0
48	10	5	5	0
	30	5	5	0
5/	10	#	3	0
	30	5	5.	0
52	10	5 .	5	. 0
	30	. 5	5	0
54	10	5	3	0
	30	4	5	0
5.5	10	3	5	0
無処理区	-	0	0	0

## 試験例 2 畑地土壤処理



化合物	楽 食	除道	力	作物	ル対する	影響	
Æ.	9/2	メヒシバ	49147	コムギ	111	トウモロコシ	1
2	30	4	5	0	0	0	١.
	10	3	● 4	0	0	0	1
,	30	5	3	0	0	0	١ '
	10	4	5	0	0	0.	l
#	30	5	5	0	0	0	
	10	#	5	0	0	0	1
2	30	5	5	0	0	0	
	/ 0	5	5	0	0	0	
8	30	5	5	0	3	0	l
	10	5	5	0	0	0	
10	30	4	5	0	0	0	1
,,,	10	3	•4	0	0	0	
12	30	4	• 4	0	0	0	34
	10	2	● 3	0	0	0	3:
16	30	5	5	0	0	0	
<u> </u>	10	5	5	0	0	0	
22	30	5	5	0	0	0	
	10		5	0	0	0	
25	30	5	5	0	0	0	
-3	10	5	5	0	0	0	
26	30	5	5	0	0	0	
	10	5	5	0	0	0	
32	30	5	5	0	0	0	
<u> </u>	10			0	0	o l	
34	30	5	5	0	0	0	
J	10	5	5	0	0	0	

_						
10	30	5	5	0	0	0
39	10	3		0	0	0
41	30	4	5	0	0	0
*/	10	3	5	0	0.	0
44	30	5	5	0	0	0
77	10	5	5	0 .	0	0
46	30	5	5	0	0	0
**	10	5	5	0	0	0
47	30	5	5	0	0	0
	10		3	0	0	0
50	30	5	5	0	0	0
30	10	4	5	0	0	
5.2	30	. 5	5	0	o o	0
1 3 2	10	_5_	5	0	0	0
53	30	5	5	0	0	0
	10	4	5	0	0	0
無処理区	_	0	0	0.	o	0

#### 試験例3 差果处理

// 5000アールのワグネルボットに畑地 土壌を詰め、これにヒエ、メヒンバ、ダイコン を播植し生育管理したものに下記弟 4 表に示す 化台物瓜の化台物の乳剤を水で稀釈して有効取 度度●を0./ 多および 0.3 多とした稀釈液をア ダール当り / 0 4 の液量となるように小型の加圧 噴霧器で多葉に散布処母した。

処理してから 2 0 日後に試験例 / の除草力の 基準に従つて調査した。その結果を第 4 投に示 す、なお散布時の供試値物の生育程度はヒエお よびメヒシパは 2 ~ 3 乗期、ダイコンは第一本 集別であり、この場合のダイコンは広葉維草の 代替館物として便用した。

第 4 表

化合物	柴 童	脒	華	カ
16.	95	Ł I	メヒシバ	ダイコン
6	0.3	5	5	5
	0.1	4	5	5
8	0.3	5	5	5
	0.1	4	5	3
//	0.3	\$	5	5
	0.1	4	3	4
/2	0.3	#	3	4
	0.1	# .	5	4
14	0.3	5	\$	5
	0.1	#	5	#
20	0.3	5	3	5
	0.1	5	•	5
2/	0.3	5	5	5
	0.1		5	5

cineresの直径6mmの条天デイスクを本葉上に 接極し、ようでの加塩室に4日間放復して発病 させ、発病度を調査した。下式に従つて防除血 を興出し、第3表に示した。

防除価係)= (A) 一乗剤処理区の発病度 無処路区の発病度(ハ)

绑	5	灸

化合物化	廣度(ppm)	防除価 ≸
3.5	500	100
29	я -	100
5 6	•	84.0
5 7		78.0
無処理区	<del>-</del> ,	0 .

#### 試験例5

益室内で 5 ~ 6 葉期に栽培した 9 cm 新祖の水 相(品種金南風)の草文を 2 0 ~ 3 0 cm に切揃 え、ターンテーブル上で下記化合物の懸濁液

0. / 0.3 25 0. 1 4 0.3 з з 0. / 0.3 0. / 0.3 4 / 0. / 0. 3 0. 1 0.3 0. / 0.3 ●3 0. / 0. / -5 6 0.1 0 無処理区

## 减额例 4

、下記引 5 次に示す● 化台 物 加 の 化 台 物 の 整 機 被 ( 500 P P m ) 2 5 配 を 値 住 9 m の 跡 に 栽培 した 本 楽 歴 朔 別 の イ ン ゲ ン に タ ー ン テ ー プ ル 上 で ボトリナス 版 和 し た 。 為 死 彼 、 別 遊 に 殆 曇 し た Botrytis

(300PPPP) 20 配/鉢を散布した。風乾後、別途にフスマ塔地で1日間塔響したPellicularia saesaki の歯体を水橋の株元に接種し、鉢全体を穴あきのビニール袋で彼い、健康を保つた状態で25~21 Cの恒歯室に放置した。20日後に発納度を調査し、伏式に促つて予防鋤を算出した。結集を集る姿に示す。

第 6 费

化合物瓜	俊 度(ppm)	予防価. %
29	500	98./
5 7	,	73. 2
無処埋区		0

## 武嶽侧 6

血●内で 4 ~ 5 架期に 数略した 9 cm 鉢植えの 水柏 (品植金南風") に下記化台物の 500 pp m 懸 商級をターンテーブル上で挙当り 20 配収布した。 風笼袋、 別途に培養した Chochliopolus miyabeanus の胞子懸滴液を水桶に関務技像し、25~27 Cの恒磁室内に加強状態で放産した。 48 時間後に発病した病療数を調査し、 ひ式に 使つて予防恤を興出した。 結果を集り表に示す。

予防価 (系) = (A) - 処理区の病燈酸 無処埋区の病燈製A)

**等 7 第** 

化合物ル	碳 度(ppm)	予防恤 %
2 8	500	91.8
29	<b>*</b>	85.9
無処埋区		0

出 顧 人 三変化成工業 体式会社 大 埋 人 开程士 長谷川 一

ほかノ名

特開 昭52-83686 (12)

# 第1頁の続き

⑩発 明 者 松谷邦

横浜市緑区つつじが丘5番地6

同 大田博樹

町田市小川2丁目8番2号

同 直原哲夫

横浜市港北区下田町638番地の

1

同 渡辺久雄

横浜市緑区田奈町23番地の4